

А.В. ЛЕВАНОВ, О.Я. ИСАЙКИНА

Задачи практикума по физической химии

**КИНЕТИКА ФОТОХИМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ
ФЕРРИОКСАЛАТ-ИОНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ**

Методическое пособие
для студентов МГУ имени М.В. Ломоносова,
выполняющих лабораторные работы по физической химии

МОСКВА 2024

Леванов А.В., Исайкина О.Я. Задачи практикума по физической химии. Кинетика фотохимического разложения ферриоксалат-иона в водном растворе. – Москва: Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 2024. 17 с.

Утверждено методической комиссией кафедры физической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Рецензент: профессор, докт. физ.-мат. наук Е.А. Пазюк

Дано описание экспериментальной задачи общего практикума по физической химии, посвященной нахождению порядка и константы скорости фотохимической реакции разложения ферриоксалат-иона $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ в водном растворе, а также определению интенсивности УФ-излучения. Изучаемая в задаче реакционная система лежит в основе широко распространенного ферриоксалатного актинометра. За ходом реакции следят путем определения концентрации продукта – ионов двухвалентного железа – селективным фотометрическим методом с использованием 1,10-фенантролина. На основе кинетической кривой продукта определяют порядок и константу скорости фотохимической реакции. Это позволяет найти величину потока фотонов, попадающих в реакционный раствор, а также мощность источника УФ-излучения.

СОДЕРЖАНИЕ

ЦЕЛИ РАБОТЫ.....	4
I. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ.....	4
I.1. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.....	4
I.2. РЕАКЦИЯ ФОТОРАЗЛОЖЕНИЯ ФЕРРИОКСАЛАТ-ИОНА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ.....	8
I.3. ХИМИЧЕСКАЯ АКТИНОМЕТРИЯ.....	11
II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	13
II.1. ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ.....	13
II.2. ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА.....	14
II.3. МЕРЫ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ЭКСПЕРИМЕНТА..	14
II.4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ.....	15
III. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ.....	15
ВОПРОСЫ К ЗАДАЧЕ.....	16
ЛИТЕРАТУРА.....	17

ЦЕЛИ РАБОТЫ

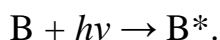
- 1) Нахождение порядка и константы скорости реакции фоторазложения ферриоксалат-иона $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ в водном растворе под действием УФ-излучения с длиной волны 365 нм.
- 2) Определение интенсивности УФ-излучения (величины потока фотонов), поступающего в реакционный раствор.

I. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

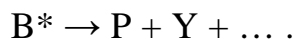
I.1. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Фотохимия – это раздел химии, посвященный изучению химического действия ультрафиолетового, видимого, или инфракрасного излучения. В *фотохимических реакциях* избыточная энергия, необходимая для того, чтобы молекула вступила в химическое превращение, передается путем поглощения излучения; как правило, молекула при этом переходит в возбужденное электронное состояние. В реакциях без облучения (*термические реакции*, или *реакции с термической активацией*), молекулы получают избыточную энергию в результате соударений и обычно остаются в основном электронном состоянии. [1, 2]

I-й закон фотохимии (*закон Гротгуса – Дрепера*) утверждает, что химическое действие оказывает только свет, поглощенный веществом. Согласно II-ому закону фотохимии (*закон фотохимической эквивалентности Эйнштейна - Штарка*), каждый квант поглощенного света вызывает переход в возбужденное состояние одной молекулы вещества:



Возбужденная молекула B^* может либо вернуться в основное состояние в результате различных фотофизических процессов, без химических превращений, либо вступить в химическую реакцию:



Переход электронно-возбужденной частицы в основное состояние происходит путем одного или нескольких фотофизических процессов; для изображения электронно-колебательных состояний молекулы и возможных переходов между ними используют специальную схему – *диаграмму Яблонского*. Описание кинетики образования и гибели возбужденной частицы B^* на основе рассмотрения элементарных фотофизических и

фотохимических стадий этого сложного процесса дается с помощью *схемы Штерна – Фольмера*, подробнее см. учебники [1, 2].

В настоящей работе используется формально-кинетический подход, в котором в явном виде не рассматриваются фотофизические процессы гибели возбужденной молекулы B^* . Простую (одностадийную и односубстратную) фотохимическую реакцию запишем в виде



где B – молекула исходного вещества, P и Y – первичные продукты распада фотовозбужденной молекулы B^* , отличающиеся от B по химическому составу. В соответствии с законом Эйнштейна – Штарка, для скорости такой реакции справедливо выражение

$$-\frac{d[B]}{dt} = \varphi \mathcal{J}_{abs}, \quad (2)$$

где $[B]$ – концентрация исходного вещества, поглощающего излучение (моль/л);

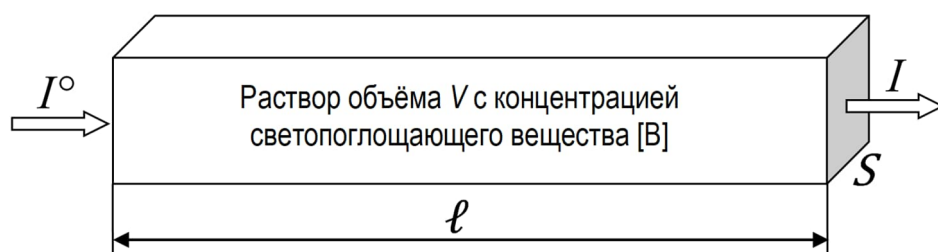
\mathcal{J}_{abs} – число молей возбужденных молекул B^* , образовавшихся в единицу времени в единице объёма реакционной системы, равное числу молей фотонов, поглощенных в единицу времени единицей объёма системы;

φ – *первичный квантовый выход* – отношение числа фотовозбужденных молекул B^* , подвергшихся химическому превращению в первичной фотохимической стадии, к числу квантов света, поглощенных реакционной системой.

Величина φ не может быть больше единицы. Для числа молей фотонов существует специальная единица измерения – *эйштейн* (\mathcal{E}); $1 \mathcal{E} = 1$ моль квантов света.

Важнейшей задачей формальной кинетики является нахождение связи между скоростью реакции и концентрацией реагента. Чтобы решить эту задачу применительно к фотохимической реакции, необходимо выразить величину \mathcal{J}_{abs} через концентрацию исходного вещества B . Для этого воспользуемся основным законом светопоглощения – *законом Бугера – Ламберта – Бера*. Предварительно определим понятие оптической плотности.

Пусть через слой поглощающего вещества толщины l проходит монохроматический параллельный световой поток, причем его интенсивность до входа в вещество равна I^0 , после выхода равна I .



Оптической плотностью A (*absorbance*) называют десятичный логарифм отношения I^0/I [3]:

$$A = \log_{10} (I^0/I).$$

Закон Бугера – Ламберта – Бера утверждает, что для монохроматического параллельного светового потока в однородном и изотропном веществе, оптическая плотность прямо пропорциональна длине оптического пути l и концентрации поглощающего вещества $[B]$ [3]:

$$A = \log_{10} (I^0/I) = \varepsilon [B] l.$$

Другая запись закона Бугера – Ламберта – Бера:

$$I = I^0 \cdot 10^{-\varepsilon [B] l}. \quad (3)$$

Если концентрация $[B]$ выражена в моль/л, а длина оптического пути l – в см, то коэффициент пропорциональности ε называется «молярный коэффициент поглощения» (по основанию 10) и имеет размерность л моль⁻¹см⁻¹. Следует отметить, что закон Бугера – Ламберта – Бера справедлив, если интенсивность падающего излучения I^0 не очень велика, излучение поглощают частицы только одного вида, отсутствуют рассеяние, отражение, люминесценция.

Под интенсивностью излучения I обычно понимают его мощность, то есть энергию, испускаемую или поглощаемую в единицу времени. Поскольку для монохроматического излучения энергия E и число фотонов n_p связаны простой пропорциональностью

$$E = n_p h \nu,$$

где h – постоянная Планка, ν – частота излучения, формула (3) имеет место также и для потока фотонов. Поэтому условимся считать, что величина I в формуле (3) – это поток фотонов, измеряемый в Э с⁻¹.

Исходя из закона Бугера-Ламберта-Бера, число молей фотонов, поглощенных в единицу времени единицей объёма реакционной системы, определяется выражением

$$\mathcal{J}_{abs} = (I^0 - I)/V = I^0(1 - 10^{-\varepsilon [B] l})/V,$$

где V (л) – объём реакционного раствора. Тогда выражение (2) скорости простой фотохимической реакции примет вид

$$-\frac{d[B]}{dt} = \frac{\varphi I^{\circ}}{V} (1 - 10^{-\varepsilon[B]\ell}). \quad (4)$$

Если фотохимическая реакция является сложной, но описывается стехиометрическим уравнением (1) и излучение поглощают только молекулы В, то все вышеприведенные выкладки остаются в силе, кроме определения квантового выхода. Скорость сложной реакции представляется формулами

$$-\frac{d[B]}{dt} = \Phi \mathcal{J}_{abs} = \frac{\Phi I^{\circ}}{V} (1 - 10^{-\varepsilon[B]\ell}), \quad (5)$$

где Φ – *общий (полный) квантовый выход* – отношение числа молекул образовавшегося продукта или израсходованного реагента к числу квантов света, поглощенных реакционной системой. Величина Φ может быть как меньше, так и больше единицы.

Выражения (4-5) показывают, каким образом скорость фотохимической реакции (1) зависит от концентрации исходного вещества. Как правило, находят использование предельные формы этих выражений. В лабораторной практике наиболее распространен случай высокой концентрации поглощающих частиц (или вообще, высокой оптической плотности $A = \varepsilon [B] \ell$ реакционной среды). При этом в соотношениях (4-5) можно пренебречь $10^{-\varepsilon[B]\ell}$ по сравнению с единицей, и тогда выражение скорости примет вид

$$-\frac{d[B]}{dt} = \frac{\Phi I^{\circ}}{V} \quad (6)$$

(если реакция простая, в уравнении (6) вместо общего квантового выхода Φ стоит первичный квантовый выход φ). Всё падающее на систему излучение поглощается, скорость химической реакции пропорциональна световому потоку и не зависит от концентрации поглощающего вещества В – реакция имеет нулевой порядок по В. Скорость образования продукта в этом случае определяется равенством

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{\Phi I^{\circ}}{V}.$$

Зависимости концентрации и числа молей продукта от времени представляются выражениями

$$[P] = [P]_0 + \frac{\Phi I^{\circ}}{V} t, \quad n(P) = n_0(P) + \Phi I^{\circ} t. \quad (7)$$

При низкой концентрации поглощающих частиц показатель $\varepsilon[B]\ell$ степени десяти в выражении скорости фотохимической реакции (4-5) будет

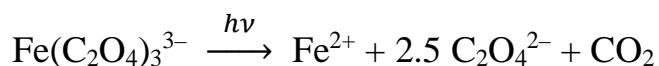
малым числом, поэтому $10^{-\varepsilon[B]^\ell}$ можно разложить в ряд Маклорена и ограничиться первым членом разложения:

$$-\frac{d[B]}{dt} = \frac{\Phi I^\circ}{V} (1 - 10^{-\varepsilon[B]^\ell}) = \frac{\Phi I^\circ}{V} (1 - \exp(-\varepsilon[B] \cdot \ell \cdot \ln 10)) \cong \frac{\Phi I^\circ}{V} (1 - 1 + \varepsilon[B] \cdot \ell \cdot \ln 10) = \frac{\Phi I^\circ \ell}{V} \varepsilon \ln 10 \cdot [B].$$

В этом случае фотохимическая реакция имеет первый порядок по В.

1.2. РЕАКЦИЯ ФОТОРАЗЛОЖЕНИЯ ФЕРРИОКСАЛАТ-ИОНА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ

В настоящей задаче исследуется фоторазложение комплексного иона ферриоксалата (триоксалатоферрата (III)) $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ в водном растворе. Фотолиз происходит под действием излучения с длиной волны менее 500 нм (см. спектр на рис. 1). Конечными продуктами являются ионы двухвалентного железа и диоксид углерода. Стехиометрическое уравнение реакции фотолиза может быть записано в виде [4-7]



или

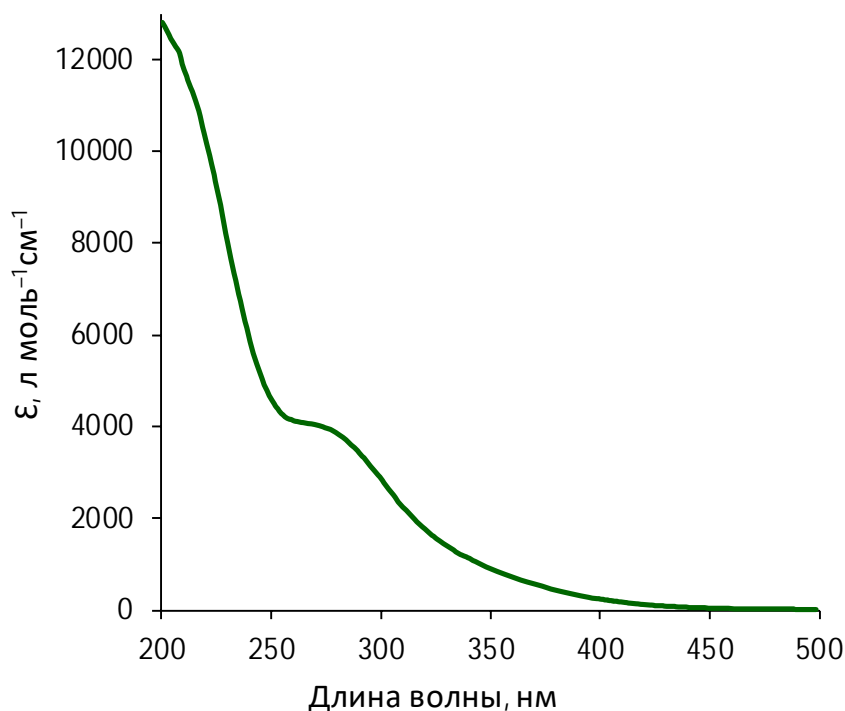
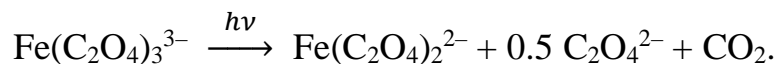
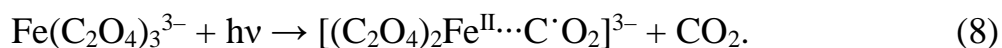


Рис. 1. Спектр поглощения ферриоксалат-иона в 0.5 М H_2SO_4 [7]

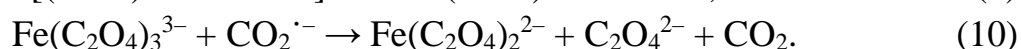
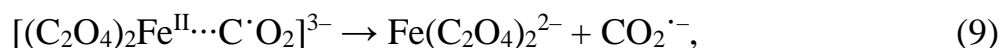
В последнем уравнении учтено, что в присутствии избытка оксалата ионы Fe^{2+} образуют комплекс $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$. Оксалатные комплексы двухвалентного железа слабосвязанные, и легко разрушаются при добавлении сильных комплексообразователей. Реакция фотолиза обычно проводится в кислой среде, где оксалат-анионы обратимо протонируются до щавелевой кислоты:



Реакция фоторазложения ферриоксалата является сложной, и её механизм окончательно не установлен. Первичным процессом является поглощение фотона ионом ферриоксалата с образованием электронно-возбужденной частицы, и последующий внутрикомплексный перенос электрона от оксалатного лиганда к иону железа [7-9]. Наиболее вероятные продукты этой стадии – относительно долгоживущий комплекс $\text{Fe}(\text{II})$ с анион-радикалом $\text{CO}_2^{\cdot-}$ в первой координационной сфере, а также молекула диоксида углерода [7, 8]:



Затем радикальный комплекс распадается с образованием оксалата железа (II) и свободного анион-радикала $\text{CO}_2^{\cdot-}$, который восстанавливает еще один ион ферриоксалата [7, 8]:



Стадии (8-10) представляют основной путь сложной реакции фотолиза ферриоксалат-иона.

За ходом реакции следят с помощью определения концентрации $\text{Fe}(\text{II})$ в реакционном растворе. Согласно механизму (8-10), общий квантовый выход $\text{Fe}(\text{II})$ представляется выражением

$$\Phi_{\text{Fe}(\text{II})} = 2\varphi_8, \quad (11)$$

где φ_8 – квантовый выход первичной стадии (8); значения φ_8 в литературе не приводятся. Величина общего квантового выхода $\Phi_{\text{Fe}(\text{II})}$ уменьшается от 1.5 до 0.8 при увеличении длины волны от 200 до 500 нм (см. рис. 2). Это обусловлено прежде всего зависимостью первичного квантового выхода φ_8 от длины волны, так как снижение энергии фотона уменьшает вероятность внутримолекулярного восстановления $\text{Fe}(\text{III})$ в фотовозбужденном ионе ферриоксалата. Кроме того, в системе возможны различные побочные реакции, например, гибель активного анион-радикала $\text{CO}_2^{\cdot-}$ за счет рекомбинации или при взаимодействии с примесями, в частности, с растворенным кислородом O_2 , что приводит к снижению общей скорости генерации двухвалентного железа. В результате величина $\Phi_{\text{Fe}(\text{II})}$ дополнительно уменьшается по сравнению с оценкой по формуле (11). В

настоящей задаче используется светодиодный источник излучения с длиной волны 365 нм; на этой длине общий квантовый выход Fe(II) равен 1.2 [7].

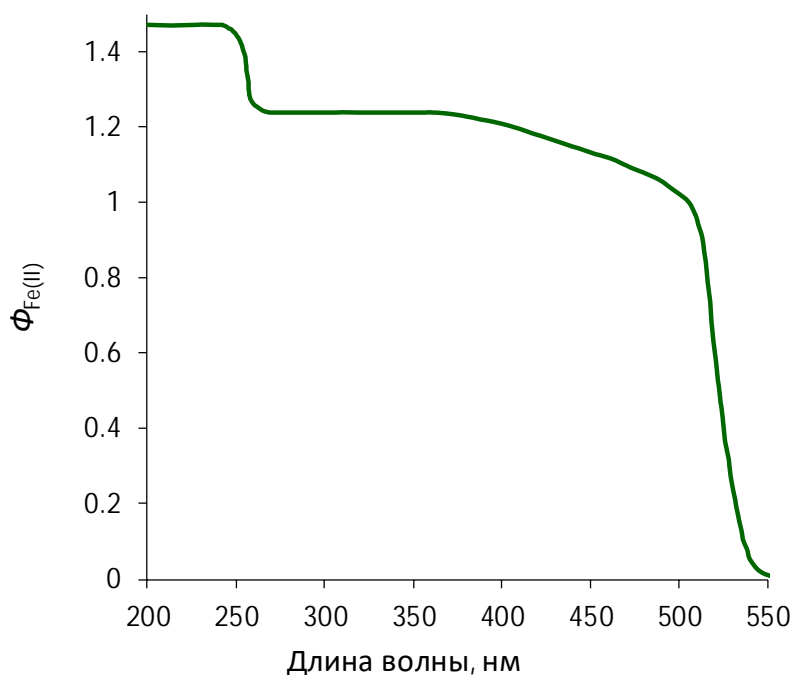


Рис. 2. Рекомендуемые значения общего квантового выхода фотолиза ферриоксалат-иона в водном растворе [6, 7, 10]

Для определения двухвалентного железа в присутствии трехвалентного удобно использовать селективную методику с 1,10-фенантролином [11-13]. Она основана на образовании очень устойчивого комплексного соединения $\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3^{2+}$ между Fe(II) и 1,10-фенантролином и фотометрическом определении его концентрации по оптической плотности на максимуме поглощения при 510 нм. Интенсивная оранжево-красная окраска комплекса не зависит от кислотности в интервале pH 2 – 9 и устойчива в течение длительного времени. Молярный коэффициент поглощения комплекса $\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3^{2+}$ на длине волны 510 нм составляет $11100 \text{ л моль}^{-1}\text{см}^{-1}$. Трехвалентное железо также может образовывать комплексы с 1,10-фенантролином, но их окраска менее интенсивная, и они не поглощают излучение в области около 510 нм. В ходе определения в фенантролиновый комплекс связывается всё двухвалентное железо, поэтому определив концентрацию комплекса в пробе, можно легко найти концентрацию Fe(II) в реакционном растворе.

На рис. 3 показаны характерные спектры аналитического раствора, полученного смешением 1 мл пробы реакционного раствора, содержащего изначально $0.005 \text{ М Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$, с избытком раствора фенантролина и буферным раствором с pH 4 в колбе на 25 мл. Для облучения использовали

источник УФ излучения с длиной волны 365 нм и номинальной мощностью 0.8 Вт, пробы отбирали в различные моменты времени после начала облучения.

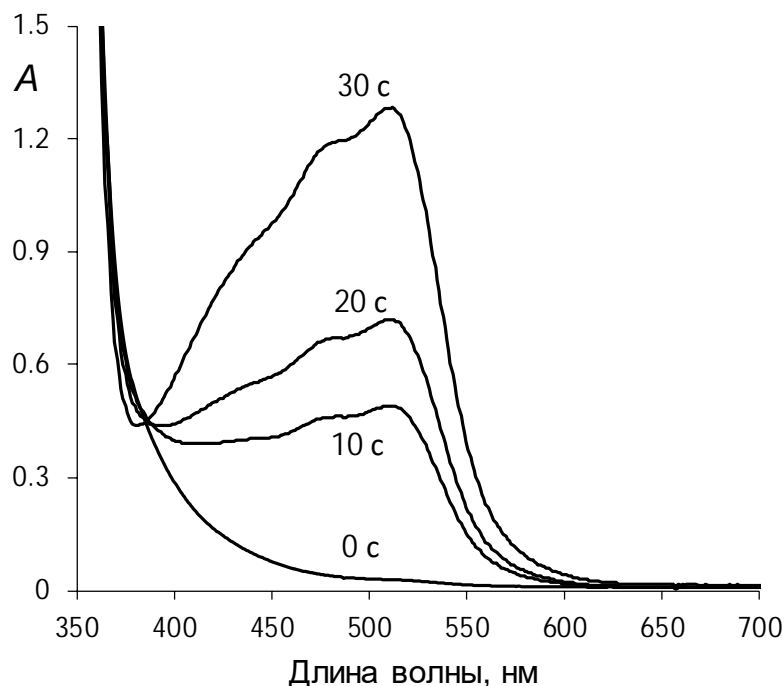


Рис. 3. Спектры аналитического раствора, содержащего пробы реакционного раствора с различным временем облучения

Видно, что с течением времени интенсивность сигнала фенантролинового комплекса Fe(II) с максимумом оптической плотности около 510 нм возрастает. Это соответствует накоплению в реакционном растворе Fe(II) – продукта фоторазложения ферриоксалата. Оптическая плотность в изобестической точке при 396 нм, где коэффициенты поглощения фенантролиновых комплексов Fe(II) и Fe(III) одинаковые, не зависит от времени, поскольку суммарная концентрация железа в реакционной системе остается неизменной.

I.3. ХИМИЧЕСКАЯ АКТИНОМЕТРИЯ

Важнейшей характеристикой источников света является интенсивность излучения. *Химическая актинометрия* представляет собой совокупность методов измерения интенсивности оптического излучения в числе фотонов, основанных на определении количества вещества, образовавшегося или израсходованного в фотохимической реакции, для которой надежно установлен квантовый выход (в том числе его зависимость от длины волны) [14]. *Химический актинометр (дозиметр)* – это система, в которой

происходит фотохимическая реакция с хорошо известным квантовым выходом [4].

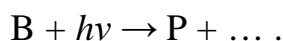
Общий принцип химической актинометрии следующий. В эксперименте измеряется скорость фотохимической реакции r (моль л⁻¹с⁻¹) – скорость образования продукта или расходования исходного вещества. В соответствии с выражением (2) она связана со скоростью поступления фотонов в реакционный раствор \mathcal{J}_{abs} (Э л⁻¹с⁻¹) соотношением

$$r = \Phi \mathcal{J}_{abs}.$$

При известном квантовом выходе Φ интенсивность излучения рассчитывают по формуле

$$\mathcal{J}_{abs} = r / \Phi.$$

Обычно в актинометрическом эксперименте используют большую концентрацию фотоактивного реагента, чтобы раствор поглощал всё падающее на него излучение. В этом случае фотохимическая реакция



имеет нулевой кинетический порядок по концентрации исходного вещества. Её скорость

$$r = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[P]}{dt}$$

не зависит от времени и связана с интенсивностью облучения формулой

$$r = \frac{\Phi I^\circ}{V},$$

где I° (Э с⁻¹) – величина потока падающего излучения, V (л) – объём реакционного раствора. За ходом реакции следят по образованию продукта. Зависимости концентрации и числа молей продукта от времени описываются формулами (7)

$$[P] = [P]_0 + \frac{\Phi I^\circ}{V} t, \quad n(P) = n_0(P) + \Phi I^\circ t.$$

Графики зависимостей $[P] = f(t)$ и $n(P) = f(t)$ являются прямыми линиями, угловой коэффициент которых прямо пропорционален величине потока излучения I° . Если квантовый выход Φ фотохимической реакции известен, то из углового коэффициента зависимостей $[P] = f(t)$ или $n(P) = f(t)$ можно рассчитать значение I° .

Следует отметить, что наиболее применяемым химическим актинометром для излучения с длиной волны 200 – 450 нм является кислый водный раствор ферриоксалата калия $K_3Fe(C_2O_4)_3$, фотохимическое разложение которого обсуждается в предыдущем разделе.

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

II.1. ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ

- Ультрафиолетовый фонарик Convooy T2 AA/14500 UV 365 с номинальной длиной волны излучения 365 нм (или аналогичный источник излучения)
- Спектрофотометр В-1100 (ТМ ЭКОВЬЮ) или другой прибор с аналогичными характеристиками; две оптические кюветы с длиной оптического пути 1 см
- Секундомер
- Магнитная мешалка
- Фарфоровый стакан на 250 мл
- Стеклянная посуда: мерные колбы на 100 мл и 25 мл; пипетки на 1, 5 и 10 мл. Для приготовления растворов фенантролина и буферного для учебной группы требуются 2 колбы или бутылки на 500 - 1000 мл. Для удобства отбора растворов пипетками могут потребоваться стеклянные стаканчики.
- Уксусная кислота ледяная или стандарт-титры уксусной кислоты
- Ацетат натрия тригидрат $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- Нитрат железа (III) нонагидрат $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- Щавелевая кислота дигидрат $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Ацетатный буферный раствор с рН 4.2. В колбу на 500 мл внести 0.1 моль уксусной кислоты и 4.53 г тригидрата ацетата натрия (0.0333 моль CH_3COONa) и довести до метки дистиллированной водой. В буферном растворе отношение числа молей $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{CH}_3\text{COONa} = 0.1 : 0.0333$. Раствор готовит преподаватель перед началом занятий.
- Раствор фенантролина. В колбе на 500 мл растворить 1.0 - 1.5 г фенантролина в дистиллированной воде и довести до метки. Раствор готовит преподаватель перед началом занятий.
- Реакционный раствор. В колбу на 100 мл внести 2.02 г нонагидрата нитрата железа (III) и 1.89 г дигидрата щавелевой кислоты и довести до метки дистиллированной водой. В этом растворе концентрации составляют: Fe^{3+} 0.05 М, щавелевая кислота 0.15 М. Раствор готовят студенты перед проведением фотохимического эксперимента.

II.2. ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

- 1) Включают спектрофотометр и готовят его к проведению измерений оптической плотности при 510 нм согласно руководству по эксплуатации.
- 2) В фарфоровый стакан на 250 мл, стоящий на магнитной мешалке, вносят 100 мл реакционного раствора. Сверху стакан закрывают картонной крышкой - экраном. Непосредственно над крышкой устанавливают фонарик в вертикальном положении так, чтобы его луч был направлен внутрь стакана. Для закрепления фонарика используют штатив с лапкой.
- 3) Включают перемешивание, включают фонарик и кнопкой включения устанавливают мощность излучения на один шаг меньше максимального значения. Убирают крышку и одновременно запускают отсчет времени. По прошествии 30 секунд фонарик выключают.
- 4) Из реакционного раствора отбирают пробу объёмом 1 мл, вносят в колбу на 25 мл, добавляют 10 мл раствора фенантролина и 5 мл ацетатного буфера, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Сразу же определяют оптическую плотность полученного раствора при 510 нм (относительно дистиллированной воды). Из полученных результатов находят концентрацию двухвалентного железа в реакционном растворе по формуле

$$[\text{Fe(II)}] = \frac{A_{510}}{11100 \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1} \cdot 1 \text{ см}} \cdot \frac{25}{1}$$

- 5) Шаги 3) – 4) повторяют еще четыре раза.

При использовании другого источника излучения интервал времени между определениями Fe(II) выбирают таким образом, чтобы удалось выполнить 4 – 5 определений, а максимальное значение оптической плотности раствора для фотометрирования не превышало 1.2 – 1.3.

II.3. МЕРЫ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ЭКСПЕРИМЕНТА

При выполнении задачи следует соблюдать Правила техники безопасности при работе в химической лаборатории. Работать с источником ультрафиолетового излучения (ультрафиолетовым фонариком) необходимо в специальных защитных очках. Запрещается смотреть без защитных очков на источник УФ-излучения и отраженный свет. Недопустимо, чтобы излучение фонарика и отраженный свет попадали в глаза. Фонарик используется только для облучения реакционного раствора; если облучение не производится, фонарик должен быть выключен.

II.4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные экспериментальные данные вносят в табл. 1.

Табл. 1. Результаты эксперимента по фотолизу водного раствора ферриоксалата

№ шага	Время облучения t , с	A_{510}	Концентрация Fe(II) в реакц. р-ре [Fe(II)], М	Объём реакц. р-ра V , мл	Количество Fe(II) в реакц. р-ре $n(\text{Fe(II)})$, моль
1	30			100	
2	60			99	
...					

Строят график зависимости числа молей Fe(II) в реакционном растворе $n(\text{Fe(II)})$ от времени облучения. По виду графика определяют порядок фотохимической реакции.

Если график $n(\text{Fe(II)}) = f(t)$ можно аппроксимировать прямой линией, то из её углового коэффициента находят скорость поступления фотонов в реакционный раствор – величину потока фотонов I° (Э/с). Следует учитывать, что общий квантовый выход фотолиза ферриоксалат-иона при 365 нм $\Phi_{\text{Fe(II)}} = 1.2$.

Исходя из значения I° рассчитывают мощность ультрафиолетового излучения фонарика в Вт = Дж/с. При расчете используют значение длины волны излучения 365 нм.

III. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

Отчёт о работе должен содержать:

- Название, дату выполнения, цель, краткое описание работы, с указанием использованных для расчета формул.
- Заполненную табл. 1.
- График зависимости числа молей Fe(II) в реакционном растворе от времени облучения; вывод о порядке фотохимической реакции.
- Значения потока фотонов I° , поступающих в реакционный раствор (Эйнштейн/с), и интенсивности (мощности) излучения (Вт).

ВОПРОСЫ К ЗАДАЧЕ

1. Сформулируйте основные законы фотохимии.
2. Дайте определения первичного и общего квантового выходов фотохимической реакции.
3. Каким образом скорость фотохимической реакции зависит от концентрации исходного вещества?
4. Применимо ли понятие порядка к фотохимическим реакциям? Какой порядок имеют фотохимические реакции?
5. Какие сведения о порядке односубстратной фотохимической реакции можно получить, исходя из вида кинетической кривой продукта или реагента?
6. Что такое химическая актинометрия? Приведите пример или предложите какую-нибудь химическую реакцию, которую можно использовать в качестве актинометра. Какая информация о фотохимической реакции необходима при использовании её в актинометрии?
7. Каким образом рассчитать мощность монохроматического излучения (количество энергии в единицу времени), если известно число фотонов, переносимых световым пучком в единицу времени?
8. Исходя из механизма сложной реакции фотолиза ферриоксалата (8-10), получите теоретическое выражение общего квантового выхода $\Phi_{\text{Fe(II)}}$ этой реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Романовский Б.В., *Основы химической кинетики*. М.: Экзамен, 2006. С. 372-391.
2. Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В., *Основы физической химии. Ч. 1. Теория*. М.: Издательство "Лаборатория знаний", 2019. С. 290-298.
3. Braslavsky S.E. *Glossary of terms used in photochemistry, 3rd edition (IUPAC Recommendations 2006)*. Pure Appl. Chem. **2007**, 79(3): 293-465.
4. Kuhn H.J., Braslavsky S.E., Schmidt R. *Chemical actinometry (IUPAC Technical Report)*. Pure Appl. Chem. **2004**, 76(12): 2105-2146.
5. Parker C.A., Bowen E.J. *A new sensitive chemical actinometer. I. Some trials with potassium ferrioxalate*. Proc. Roy. Soc. London A **1953**, 220(1140): 104-116.
6. Hatchard C.G., Parker C.A., Bowen E.J. *A new sensitive chemical actinometer - II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer*. Proc. Roy. Soc. London A **1956**, 235(1203): 518-536.
7. Rabani J., Mamane H., Pousty D., Bolton J.R. *Practical Chemical Actinometry—A Review*. Photochem. Photobiol. **2021**, 97(5): 873-902.
8. Pilz F.H., Lindner J., Vöhringer P. *Time-resolved Fourier-transform infrared spectroscopy reveals the hidden bimolecular process of the ferrioxalate actinometer*. Phys. Chem. Chem. Phys. **2019**, 21(43): 23803-23807.
9. Pozdnyakov I.P., Kel O.V., Plyusnin V.F., Grivin V.P., Bazhin N.M. *New Insight into Photochemistry of Ferrioxalate*. J. Phys. Chem. A **2008**, 112(36): 8316-8322.
10. Goldstein S., Rabani J. *The ferrioxalate and iodide–iodate actinometers in the UV region*. J. Photochem. Photobiol. A **2008**, 193(1): 50-55.
11. Schilt A.A., *Analytical Applications of 1,10-phenanthroline and Related Compounds*. Oxford: Pergamon, 1969.
12. Jeffery G.H., Bassett J., Mendham J., Denney R.C., *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis*. 5 ed. Harlow (Essex, England): Longman Scientific & Technical, 1989.
13. *Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации железа (II) в питьевых, природных и сточных водах фотометрическим методом с о-фенантролином (ПНД Ф 14.1:2:4.259-10)*. М.: Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору, 2010.
14. Кузьмин М.Г., *Актинометрия*, в кн. *Химическая энциклопедия, Т.1*. М.: Издательство «Советская Энциклопедия», 1988. С. 79.